

Bibliographic Fields**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平9-302161

(43)【公開日】

平成9年(1997)11月25日

Public Availability

(43)【公開日】

平成9年(1997)11月25日

Technical

(54)【発明の名称】

樹脂組成物およびその用途

(51)【国際特許分類第6版】

C08L 23/08 LDJ

B32B 27/06

27/28 101

102

27/30

27/32

C08L 23/26 LDM

31/04

【FI】

C08L 23/08 LDJ

B32B 27/06

27/28 101

102

27/30 B

27/32 C

C08L 23/26 LDM

31/04

【請求項の数】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 9 - 302161

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1997 (1997) November 25 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1997 (1997) November 25 days

(54) [Title of Invention]

RESIN COMPOSITION AND ITS APPLICATION

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08L 23/08 LDJ

B32B 27/06

27/28101

102

27/30

27/32

C08L 23/26 LDM

31/04

[FI]

C08L 23/08 LDJ

B32B 27/06

27/28101

102

27/30 B

27/32 C

C08L 23/26 LDM

31/04

[Number of Claims]

8

【出願形態】

FD

【全頁数】

9

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平8-145110

(22)【出願日】

平成8年(1996)5月14日

Parties**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000004101

【氏名又は名称】

日本合成化学工業株式会社

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号 梅田スカイビル タワーイースト

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

大西 英史

【住所又は居所】

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社中央研究所内

Abstract

(57)【要約】

【課題】

透明性、ガスバリアー性、二次加工性(特に延伸性)等に優れた樹脂組成物及び該樹脂組成物を用いた多層積層体を提供すること。

8

[Form of Application]

FD

[Number of Pages in Document]

9

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 8 - 145 110

(22) [Application Date]

1996 (1996) May 14 days

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000004101

[Name]

NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD. (DB 69-057-5964)

[Address]

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Oyodonaka 1-1-88
Umeda Sky Building Tower East

(72) [Inventor]

[Name]

Onishi Eiji

[Address]

Inside of Osaka Prefecture Ibaraki City Muroyama 2-Chome
1 3-1 Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd. (DB
69-057-5964) Central Research Laboratory

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

Offer multilayer laminate which uses resin composition and said resin composition which are superior in transparency, gas barrier property, secondary processing behavior (Especially stretching property) etc

【解決手段】

特定の関係式を満足する 2 種以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなる。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレン含有量 20~60 モル%,ケン化度 90 モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の異なる 2 種以上の混合物(A)と、エチレン含有量 80 モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体(B)からなる樹脂組成物であって、混合物(A)が下記(1)及び(2)式を満足することを特徴とする樹脂組成物。

$6 \leq \sum Et / (n-1) - Et_0 \leq 12$... (1)
$6 \leq \sum Et / (n-1) - Et_0 \leq 12$		*** (1)
$-0.5 \leq Sv_0 - \sum Sv$	$(n-1) \leq 10$... (2)
$-0.5 \leq Sv_0 - \sum Sv$	$(n-1) \leq 10$	*** (2)

(但し、 Et_0 は混合物(A)中の最大含有量(重量)のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A_0)のエチレン含有量(モル%)を、 $\sum Et$ は該(A_0)以外の含有エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物のエチレン含有量の総和(モル%)を、 Sv_0 は混合物(A)中の該(A_0)のケン化度(モル%)を、 $\sum Sv$ は該(A_0)以外の混合エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物のケン化度の総和(モル%)を、 n は含有されるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の種類(数)をそれぞれ表す。)

【請求項 2】

エチレン-酢酸ビニル共重合体(B)の含有量が 3~10 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

混合物(A)中のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A_0)の含有量が 45~80 重量%であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

エチレン-酢酸ビニル共重合体(B)のメルトインデックス (190 deg C, 2160 g) が 0.5 以上 25 以下である。

(Especially stretching property) etc.

[Means to Solve the Problems]

It consists of ethylene-vinyl acetate copolymer saponate and ethylene-vinyl acetate copolymer of 2 kinds or more which satisfy the specific relationship.

[Claim(s)]

[Claim 1]

blend of 2 kinds or more where ethylene-vinyl acetate copolymer saponate of ethylene content 20~60 mole %, degree of saponification 90 mole % or more differs (A) with, with resin composition which consists of ethylene-vinyl acetate copolymer (B) of ethylene content 80 mole % or more, blend (A) satisfies below-mentioned (1) and (2) formula resin composition. which is made feature

(However, as for Et_0 ethylene content (mole %) of ethylene-vinyl acetate copolymer saponate (A_0) of maximum content (weight) in blend (A), as for the $\sum Et$ sum (mole %) of ethylene content of the content ethylene-vinyl acetate copolymer saponate other than said (A_0), as for Sv_0 degree of saponification (mole %) of said (A_0) in blend (A), as for the $\sum Sv$ sum (mole %) of degree of saponification of mixed ethylene-vinyl acetate copolymer saponate other than said (A_0), as for n types (Number) of ethylene-vinyl acetate copolymer saponate which is contained is displayed respectively.)

[Claim 2]

content of ethylene-vinyl acetate copolymer (B) is 3 - 10 weight% and resin composition. which is stated in Claim 1 which is made feature

[Claim 3]

content of ethylene-vinyl acetate copolymer saponate (A_0) in blend (A) is 45 - 80 weight% and the resin composition. which is stated in Claim 1 or 2 which is made feature

[Claim 4]

melt index (measured value with 190 deg C, load 2160 g) of ethylene-vinyl acetate copolymer (B) is 0.5 - 25 / 10 g / 10 min

ックス(190 deg C,荷重 2160g での測定値)が 0.5~25g/10 分であることを特徴とする請求項 1~3 いずれか記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

混合物(A)中のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A₀)のエチレン含有量が 25~40 モル%,ケン化度が 95 モル%以上で、かつメルトインデックス(210 deg C, 荷重 2160g での測定値)が 1~40g/10 分であることを特徴とする請求項 1~4 いずれか記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1~5 に記載の樹脂組成物を少なくとも 1 層積層したことを特徴とする多層積層体。

【請求項 7】

請求項 1~5 に記載の樹脂組成物を中間層とし、該中間層の両側に接着剤層を設け、更に該接着剤層の外側に表面層を設けたことを特徴とする請求項 6 記載の多層積層体。

【請求項 8】

表面層が、ポリオレフィン系樹脂またはポリスチレン系樹脂からなることを特徴とする請求項 7 記載の多層積層体。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、2 種以上のエチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物(以下、EVOH と略記する)とエチレン-酢酸ビニル系共重合体(以下、EVA と略記する)のポリマーブレンドからなる樹脂組成物及びその用途に関し、更に詳しくは外観特性やガスバリアー性が良好で、二次加工性、特に低温での延伸性に優れた樹脂組成物及びその樹脂組成物を用いた多層積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、EVOH はその透明性、ガスバリアー性、保香性、耐溶剤性、耐油性などに優れているが、耐衝撃性、耐屈曲疲労性、延伸性、熱成形性などに劣るといった欠点も有する材料である。

ethylene-vinyl acetate copolymer (B) is 0.5 - 25 g/10 min and resin composition. which is stated in Claim 1~3 any which is made feature

[Claim 5]

ethylene content of ethylene-vinyl acetate copolymer saponate (A₀) in blend (A) 25 - 40 mole %, degree of saponification being 95 mole % or more, at same time melt index (measured value with 210 deg C, load 2160g) is 1 - 40 g/10 min and resin composition. which is stated in Claim 1~4 any which is made feature

[Claim 6]

resin composition which is stated in Claim 1~5 was laminated 1 layer at least multilayer laminate. which is made feature

[Claim 7]

multilayer laminate. which is stated in Claim 6 where it designated resin composition which is stated in Claim 1~5 as intermediate layer, provided adhesive layer in the both sides of said intermediate layer, furthermore provided surface layer in outside of the said adhesive layer and makes feature

[Claim 8]

multilayer laminate. which is stated in Claim 7 where surface layer, consists of polyolefin resin or polystyrene resin and makes feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention ethylene-vinyl acetate-based copolymer saponate of 2 kinds or more (Below, EVOH you briefly describe.) with regards the resin composition and its application which consist of polymer blend of ethylene-vinyl acetate-based copolymer(Below, EVA you briefly describe.), furthermore, details external appearance and gas barrier property being satisfactory,are something regarding multilayer laminate which uses resin composition and its resin composition which are superior in stretching property in secondary processing behavior、especially low temperature.

[0002]

[Prior Art]

Generally, EVOH is superior in transparency、gas barrier property、fragrance retention、solvent resistance、oil resistance etc, but it is a material which also deficiency that has is inferior to impact resistance、flexural fatigue resistance、stretching property、thermoforming property etc

このため、従来より、EVOH に他の樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂をブレンドすることが行われており、かかる EVOH とポリオレフィン系樹脂とのブレンド物は EVOH のガスバリアー性、ポリオレフィン系樹脂の成形性、延伸性、耐クラック性等の特性を生かして、各種フィルムや容器等の成形物用途に供されている。

【0003】

また、他方では特定の EVOH を 2 種ブレンドすることも試みられている。

例えば、特開昭 60-173038 号公報には、二次成形性及び延伸ブロー成形性の良好な樹脂組成物を得るという目的で、DSC(差動走査熱量計)ピークや分子量分布において特殊な条件内になるように 2 種の EVOH を混合することが提案されており、又、特開昭 63-264656 号公報には、二次成形性及び良好な樹脂組成物を得るという目的で、動的粘弾性やメルトインデックスが特定の関係を示す EVOH のブレンド物が、特開昭 63-230757 号公報には、特定の SP 値の関係を有する 2 種の EVOH ブレンド物が、それぞれ開示されている。

更に、特公昭 63-56893 号公報では、二次成形性及び良好な樹脂組成物を得るという目的で、エチレン組成の異なる二種の EVOH と特定のポリアミドを混合することが開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、本発明者が上記の開示技術を詳細に検討した結果、特開昭 60-173038 号公報及び特開昭 63-264656 号公報開示の技術においては、EVOH 単独の場合に比べ、一般温加工度範囲内でのフィルムの延伸性を改善することができて得られる成形物の柔軟性、ガスバリアー性、耐衝撃性、耐屈曲疲労性といった物性面については、実用に耐え得る程度の性能は有しているものの、その成形温度安定性、例えば、成形時の温度、特に低温での延伸性にムラが生じる等の問題点を有することが判明した。

etc.

Because of this, from until recently, other resin, for example polyethylene, polypropylene or other polyolefin resin it blends to the EVOH, it is done, blend of this EVOH and polyolefin resin utilizing moldability, stretching property, crack resistance or other characteristic of gas barrier property, polyolefin resin of EVOH, is offered to various film and container or other molded article application.

【0003】

In addition, with other 2 kinds it is tried specific EVOH that it blends.

In order with objective that, obtains satisfactory resin composition of the secondary molding behavior and drawing blow molding property, to be inside special condition in DSC (differential scanning calorimeter) peak and molecular weight distribution, EVOH of 2 kinds is mixed to for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-173038 disclosure, to be proposed, in also, Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-264656 disclosure, obtains secondary molding behavior and satisfactory resin composition, with objective that, blend of EVOH where dynamic viscoelasticity and melt index show specific relationship, EVOH blend of 2 kinds which possess relationship of specific SP value, is respectively disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-230757 disclosure.

Furthermore, with Japan Examined Patent Publication Sho 63-56893 disclosure, with objective that, obtains secondary molding behavior and satisfactory resin composition, EVOH and specific polyamide of the two kinds where ethylene composition differs are disclosed are mixed.

【0004】

[Problems to be Solved by the Invention]

But, as for result this inventor examining above-mentioned disclosed technology in detail, when it is a EVOH alone, regarding technology of Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-173038 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-264656 disclosure, stretching property of film while comparing and general warm degree of fabrication range is improved being possible concerning property aspect such as softening, gas barrier property, impact resistance, flexural fatigue resistance of molded article which is acquired, performance of extent which it can withstand utility although it has possessed, molding temperature stability, has or other problem which unevenness occurs in stretching property with temperature, especially low temperature at time of for example formation, it was ascertained.

また、特開昭 63-230757 号公報開示の技術についても、一般 EVOH と低ケン化 EVOH を混合することにより、低温での延伸性の改善された樹脂組成物を得ているが、高温での延伸においてはワレが発生する等の問題があり、まだまだ改善の余地が残されるところである。

【0005】

更に、特公昭 63-56893 号公報開示の技術については、EVOH 同士のブレンド物にポリアミドを混合することにより、二次加工性の改善された樹脂組成物を得ているが、加工条件等の影響により場合によってはゲル等が多発する恐れがあることが判明した。

【0006】

このような従来技術においては、まだまだ十分に満足できるものではなく、最近の要求性能の向上にも伴って、高い物性値を示すだけでなく、耐衝撃性や耐屈曲疲労性に優れ、ゲルの発生することのない、安定した物性を有し、二次加工性、特に広い加工温度範囲における延伸性に非常に優れ、透明性やガスバリアー性といった EVOH 本来の特性を十分に発揮することのできる EVOH 樹脂組成物の開発が望まれているのである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者は、EVOH と他の種々の樹脂からなる樹脂組成物に関して詳細に検討した結果、エチレン含有量 20~60 モル%、ケン化度 90 モル%以上の EVOH の異なる 2 種以上の混合物(A)と、エチレン含有量 80 モル%以上の EVA(B)からなる樹脂組成物であって、混合物(A)が下記(1)及び(2)式を満足する樹脂組成物が、透明性やガスバリアー性に優れるのみでなく、ゲルの生じない安定したフィルムやシート等の樹脂成形物が得られ、更に二次加工性、特に低温における延伸性に優れるという新事実を見出し、本発明を完成するに至った。

In addition, concerning technology of Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-230757 disclosure disclosure, stretching property with low temperature is improved by mixing low saponification EVOH with general EVOH, resin composition where is obtained, but with high temperature there is a or other problem where crack occurs regarding drawing, it is at point where still margin of improvement is left.

【0005】

Furthermore, resin composition where secondary processing behavior is improved by mixing polyamide to blend of EVOH concerning technology of Japan Examined Patent Publication Sho 63-56893 disclosure disclosure, is obtained, but with fabrication condition or other influence when depending there is a possibility gel etc occurring frequently, it was ascertained.

【0006】

Regarding this kind of Prior Art, it is not something which still it can be satisfied with fully, in stretching property in processing temperature range where it accompanies also improvement of recent required performance, not only showing high property value, it is superior in impact resistance, and flexural fatigue resistance possesses property which is not times when gel occurs, stabilizes, secondary processing behavior, especially is wide very being superior, Development of EVOH resin composition which can show EVOH intrinsic characteristics such as transparency and gas barrier property in fully is desired.

【0007】

[Means to Solve the Problems]

Then, as for this inventor, as for result which was examined in detail in regard to resin composition which consists of EVOH and other various resin, blend of 2 kinds or more where EVOH of ethylene content 20~60 mole %, degree of saponification 90 mole % or more differs (A) with, with resin composition which consists of EVA (B) of ethylene content 80 mole % or more, the resin composition to which blend (A) satisfies below-mentioned (1) and (2) formula, in transparency and gas barrier property only it is superior not to be, You discovered new fact that this invention reached to completion the film or sheet or other resin molding which gel it does not occur and stabilizes is acquired, furthermore is superior in stretching property in secondary processing behavior, especially low temperature.

$6 \leq \sum Et / (n-1) - Et_0 \leq 12$... (1)
$6 \leq \sum Et / (n-1) - Et_0 \leq 12$		*** (1)
$-0.5 \leq Sv_0 - \sum Sv$	$(n-1) \leq 10$... (2)

- 0.5 <= Sv0 -:si Sv	(n - 1) <= 10	*** (2)
----------------------	---------------	---------

(但し、 Et_0 は混合物(A)中の最大含有量(重量)の EVOH(A_0)のエチレン含有量(モル%)を、 ΣEt は該(A_0)以外の含有 EVOH のエチレン含有量の総和(モル%)を、 Sv_0 は混合物(A)中の該(A_0)のケン化度(モル%)を、 ΣSv は該(A_0)以外の含有 EVOH のケン化度の総和(モル%)を、 n は含有される EVOH の種類(数)をそれぞれ表す。)

[0008]

また、本発明においては、EVA(B)の含有量が 3~10 重量%であるとき、更には、混合物(A)中の EVOH(A_0)の含有量が 45~80 重量%であるときは、特に本発明の効果を顕著に得ることができる。

[0009]

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の混合物(A)は、エチレン含有量が 20~60 モル%、好ましくは 25~40 モル%、ケン化度が 90 モル%以上、好ましくは 95 モル%以上の異なる 2 種以上の EVOH からなるもので、かかる混合物(A)中のいずれの EVOH もかかる条件を満足するものでなければならない。

かかる EVOH のエチレン含量が 20 モル%未満では、樹脂組成物の成形温度と分解温度が近くなって成形が困難となり、逆に 60 モル%を超える場合には、ガスバリアー性が低下して不適である。

また、ケン化度が 90 モル%未満でも、ガスバリアー性が低下して不適である。

[0010]

かかる EVOH のメルトインデックス(210 deg C、荷重 2160g)は、1~40g/10 分が好ましく、更には 2~15g/10 分のものが好適に用いられ、かかるメルトインデックスが 1g/10 分未満では、加工時に押出機内が高トルク状態となって加工が困難となり、逆に 40g/10 分を超える場合は、逆に低トルクのため押出加工性が不安定となり好ましくない。

また、かかる EVOH には、少量の変性成分として、例えば不飽和カルボン酸、その無水物、塩、エステルや α -オレフィン類、ビニルエーテル、ニトリル、アミド類をはじめ任意の変性重合成分が含まれていても良い。

(However, as for Et_0 ethylene content (mole %) of EVOH (A_0) of maximum content (weight) in blend (A), as for the:si Et sum (mole %) of ethylene content of the content EVOH other than said (A_0), as for Sv_0 degree of saponification (mole %) of said (A_0) in blend (A), as for the:si Sv sum (mole %) of degree of saponification of content EVOH other than said (A_0), as for the n types (Number) of EVOH which is contained is displayed respectively.)

[0008]

In addition, regarding to this invention, when content of EVA (B) is 3 - 10 weight%, furthermore, when content of EVOH (A_0) in blend (A) is 45 - 80 weight%, it can acquire effect of especially this invention remarkably.

[0009]

[Embodiment of the Invention]

Below, this invention is explained in detail.

blend (A) of this invention, ethylene content being something which consists of EVOH of 2 kinds or more where 20 - 60 mole %, preferably 25~40 mole %, degree of saponification differ 90 mole % or more, preferably 95 mole % or more, must be something which satisfies condition where each EVOH in this blend (A) catches.

When ethylene content of this EVOH under 20 mole %, molding temperature and decomposition temperature of resin composition becoming close, formation becomes difficult, exceeds 60 mole % conversely, gas barrier property decreasing, it is unsuitable.

In addition, degree of saponification under 90 mole %, gas barrier property decreasing, it is unsuitable.

[0010]

As for melt index (210 deg C, load 2160g) of this EVOH, 1 - 40 g/10 min become desirable, furthermore it can use for ideal those of 2 - 15 g/10 min, this melt index under 1 g/10 min, when processing inside of extruder becoming the high torque state, processing with difficult, when it exceeds 40 g/10 min conversely, conversely because of low torque extrusion behavior becomes unstable and is not desirable.

In addition, modified polymerizing ingredient of option is good being included by this EVOH, as modified component of trace, anhydride, salt, ester and the; al of for example unsaturated carboxylic acid, -olefin including type and vinyl ether, nitrile, amides.

[0011]

本発明の樹脂組成物は、上記の如き混合物(A)と後述する EVA(B)とからなるものであるが、本発明においては、上記の如き EVOH を 2 種以上用いて混合物(A)を得るに当たり、下記の如き (1) 及び (2) 式を満足するように EVOH の選択を行うことを最大の特徴とするものである。

$6 \leq \sum Et / (n-1) - Et_0 \leq 12$... (1)
$6 \leq \sum Et / (n-1) - Et_0 \leq 12$		*** (1)
$-0.5 \leq Sv_0 - \sum Sv$	$(n-1) \leq 10$... (2)
$-0.5 \leq Sv_0 - \sum Sv$	$(n-1) \leq 10$	*** (2)

ここで、 Et_0 は混合物(A)中に含有(混合)される最大重量割合の EVOH(A_0)のエチレン含有量(モル%)を表し、 $\sum Et$ は混合物(A)中に含有(混合)される該(A_0)以外の EVOH のエチレン含有量(モル%)の総和を表し、更に n は混合物(A)中に含有(混合)される EVOH の種類(数)を表したもので、 $\sum Et/(n-1)$ は混合物(A)中に含有(混合)される該(A_0)以外の EVOH のエチレン含有量の平均値(モル%)を示す。

また、同様に、 Sv_0 は混合物(A)中の該(A_0)のケン化度(モル%)を表し、 $\sum Sv$ は混合物(A)中に含有(混合)される該(A_0)以外の EVOH のケン化度(モル%)の総和を表したもので、 $\sum Sv/(n-1)$ は混合物(A)中に含有(混合)される該(A_0)以外の EVOH のケン化度の平均値(モル%)を示す。

[0012]

上記(1)式において、 $\sum Et/(n-1) - Et_0$ の値が 6 未満では二次加工性が不十分となり、逆に 12 を越えると EVOH 同士の相溶性が低下して本発明の目的を達成することができず、また、 $Sv_0 - \sum Sv/(n-1)$ の値が -1 未満では耐水性、耐熱性、ガスバリアー性等が不十分となり、逆に 10 を越えても同様となって、この場合も本発明の目的を達成することができない。

[0013]

本発明においては、上記の(1)及び(2)式を満足するように 2 種以上の EVOH を混合すればよい。

また、かかる混合物(A)中に含有される最大重量割合の EVOH(A_0)の EVOH の該混合物(A)

[0011]

resin composition of this invention as description above blend (A) with is something which consists of EVA (B) which it mentions later, but regarding to this invention, as description above 2 kinds or more using EVOH, when you obtain blend (A), in order as description below to satisfy (1) and (2) system, it is something which selects EVOH and makes maximum feature.

Here, Et_0 displays ethylene content (mole %) of EVOH (A_0) of maximum weight proportion it is contained (Mixture) in blend (A), being something where the: $\sum Et$ displays sum of ethylene content (mole %) of EVOH other than said (A_0) it is contained (Mixture) in blend (A), furthermore as for n displays types (Number) of EVOH it is contained (Mixture) in blend (A), The: $\sum Et / (n-1)$ shows mean (mole %) of ethylene content of EVOH other than said (A_0) it is contained (Mixture) in blend (A).

In addition, in same way, Sv_0 displays degree of saponification (mole %) of the said (A_0) in blend (A), as for the: $\sum Sv$ being something which displays sum of degree of saponification (mole %) of EVOH other than said (A_0) it is contained (Mixture) in blend (A), the: $\sum Sv / (n-1)$ shows mean (mole %) of degree of saponification of EVOH other than said (A_0) it is contained (Mixture) in blend (A).

[0012]

In above-mentioned Formula (1), the: $\sum Et / (n-1) - Et_0$ value under 6 secondary processing behavior to become insufficient, when it exceeds 12 conversely, the compatibility of EVOH decreasing, objective of this invention is achieved not to be possible, in addition, value of $Sv_0 - \sum Sv / (n-1)$ - under 1 water resistance, heat resistance, gas barrier property etc to become insufficient, exceeding 10 conversely and becoming similar, In this case objective of this invention is achieved is not possible.

[0013]

Regarding to this invention, in order to satisfy above-mentioned (1) and (2) formula, if it should have mixed EVOH of 2 kinds or more.

In addition, content in said blend (A) of EVOH of EVOH (A_0) of maximum weight proportion which is contained in

中の含有量は 45~80 重量%が好ましく、更には 55~70 重量%が好ましい。

かかる含有量が 45 重量%未満ではガスバリア性が低下し、逆に 80 重量%を越えると二次加工性が不十分となる傾向にあり好ましくない。

また、かかる EVOH(A₀)の含有量が 50 重量%未満となるときは含有 EVOH 成分の種類が 3 種以上となることは当然であり、かかる EVOH(A₀)の含有量が 50 重量%を越える場合でも 3 種以上の EVOH 成分が含有されていても勿論差し支えない。

【0014】

尚、本発明における混合物(A)とは、本発明の樹脂組成物中の全 EVOH 成分の総和を意味するもので、必ずしも混合物(A)を得た後に後述する EVA(B)等を配合して得る必要はなく、2 種以上 EVOH と EVA(B)等の他の成分を一括配合(混合)してもよく、また EVOH と EVA(B)等の他の成分を配合(混合)した後、更に EVOH を配合(混合)してもよく、要するに得られる樹脂組成物中に配合(混合)される全 EVOH 成分が上記の(1)及び(2)式を満足していればよいのである。

【0015】

本発明に用いる EVA(B)としては、エチレン含有量 80 モル%以上、好ましくは 85 モル%以上、更に好ましくは 85~95 モル%の EVA で、エチレン含有量が 80 モル%未満では、EVOH との相溶性に乏しく不適である。

また、かかる EVA(B)のメルトインデックス(190 deg C、荷重 2160g)は、0.5~25g/10 分が好ましく、更には 1.5~10g/10 分のものが好適に用いられ、かかるメルトインデックスが 0.5g/10 分未満ではシート等の最終成形物の外観不良となり、逆に 25g/10 分を越えると EVOH 中の分散性が低下して好ましくない。

本発明における EVA の中には EVOH との相溶性を有する添加剤として、酸変性 EVA や部分ケン化 EVA が配合されていてもよく、かかる配合量は EVA の総量に対して 20 重量%以下が好適である。

【0016】

本発明において、EVA の含有量は 3~10 重量%、好ましくは 5~8 重量%であることが望まれ、かかる含有量が 3 重量%未満では二次加工性が不十分となり、逆に 10 重量%を越えると

this blend (A) 45 - 80 weight% is desirable, furthermore 55 - 70 weight% are desirable.

When this content decreases, under 45 weight% gas barrier property exceeds 80 weight% conversely there is a tendency where secondary processing behavior becomes insufficient and is not desirable.

In addition, when content of this EVOH (A₀) is under 50 weight%, the types of content EVOH component becoming 3 kinds or more does not become inconvenient being proper, EVOH component of 3 kinds or more being contained even with when content of this EVOH (A₀) exceeds 50 weight%, of course.

【0014】

Furthermore blend in this invention (A) with, being something which means sum of all EVOH component in resin composition of this invention, after always acquiring blend (A), combining EVA (B) etc which it mentions later, it is not necessary to be possible, it lumps together combines 2 kinds or more EVOH and EVA (B) or other other component and also (Mixture) is good, If in addition EVOH and EVA (B) or other other component after combining (Mixture), furthermore combining EVOH, also (Mixture) is good, in a word all EVOH component it is combined (Mixture) in resin composition which is acquired above-mentioned (1) and (2) formula should have satisfied.

【0015】

ethylene content 80 mole % or more, preferably 85 mole % or more, furthermore with EVA of preferably 85~95 mole %, ethylene content under 80 mole %, to be lacking in compatibility of EVOH is unsuitable EVA which is used for this invention (B) as.

In addition, as for melt index (190 deg C, load 2160g) of this EVA (B), 0.5 - 25 g/10 min are desirable, furthermore it can use for ideal those of 1.5 - 10 g/10 min, this melt index under 0.5 g/10 min poor external appearance of sheet or other final molded article become, when it exceeds 25 g/10 min conversely, dispersibility in EVOH decreasing, are not desirable.

As additive which possesses compatibilizing property of EVOH in EVA in this invention, acid-modified EVA and partial saponification EVA are may be combined, as for this compounded amount 20 weight % or less ideal vis-a-vis total weight of EVA.

【0016】

Regarding to this invention, content of EVA is 3 - 10 weight%, preferably 5~8 weight%, it is desired, this content under 3 wt% secondary processing behavior becomes unsatisfactory, when it exceeds 10 weight% conversely,

相溶性不良のためシート等の外観が劣ったり、二次加工性が不良となったりして好ましくない。

本発明の樹脂組成物における全 EVOH 成分 (混合物(A))と EVA(B)の配合割合は特に限定されないが、重量比で(A)/(B)=97/3~90/10 の範囲で配合されることが好ましい。

本発明の樹脂組成物の製造法を具体的に説明する。

[0017]

本発明の各成分の混合方法としては二軸押出機等の一般的な公知の混合機を用いることができ、特に限定されず、上述したように 1 予め 2 種以上の EVOH の混合物(A)を作製しておき、かかる混合物(A)と EVA(B)をブレンドする方法、22 種以上の EVOH と EVA(B)を一括ブレンドする方法、31 種以上の EVOH と EVA(B)のブレンド物に他の 1 種以上の EVOH を更にブレンドする方法等いずれの方法でもよいが、工業的には 2 の方法が有利であり、かかる方法について、以下具体的に説明する。

[0018]

混合物(A)と EVA(B)の具体的なブレンド方法としては、熔融状の混合物(A)と熔融状の EVA(B)、熔融状の混合物(A)と固形状の EVA(B)、又は固形状の混合物(A)と熔融状の EVA(B)、固形状の混合物(A)と固形状の EVA(B)を混合熔融する方法等が挙げられ、特に限定されないが、より具体的な方法としては、メルトサイドフィード法、ソリッドサイドフィード法及びドライブレンド法等が挙げられる。

[0019]

かかるメルトサイドフィード法とは、樹脂組成物成分の一方を熔融状態にしておき、それに他の成分を熔融状態で熔融混合する方法であり、例えば、混合物(A)あるいは EVA(B)を二軸押出機により熔融温度 190~250 deg C 程度で加熱熔融させた後、該二軸押出機のサイド供給口から熔融温度 190~250 deg C 程度で加熱熔融させた他方の樹脂を供給し、均一な組成物となるように混練する方法が挙げられる。

該方法は混合物(A)と EVA(B)の熔融粘度の差が大きいときには特に有用な方法である。

[0020]

また、ソリッドサイドフィード法とは樹脂組成物成分の内で融点の高い方の成分を熔融状態にし

because of compatibility defect sheet or other external appearance is not inferior, secondary processing behavior does not become defect and/or is not desirable.

All EVOH component in resin composition of this invention (blend (A)) with proportion of EVA (B) especially is not limited. With weight ratio (A) / (B) = it is combined in range 97/3 - 90/10 it is desirable.

production method of resin composition of this invention is explained concretely.

[0017]

Be able to use mixer of twin screw extruder or other general public knowledge as mixing method of each component of this invention, method especially of not being limited, the above-mentioned way 1 producing blend (A) of EVOH of 2 kinds or more beforehand, this blend (A) with EVA (B) blending. EVOH and EVA (B) of 22 kinds or more bundle method of blending. It is good to blend of EVA (B) even with any method such as EVOH of 31 kinds or more and EVOH of other one kind or more furthermore the method which blends, but method of 2 being profitable in industrially, below you explain concretely concerning this method.

[0018]

blend (A) with as exemplary blend method of EVA (B), blend of molten (A) with EVA of molten (B), blend of molten (A) with the EVA of solid state (B), or blend of solid state (A) with EVA of molten (B), blend of solid state (A) with mixed melting is done the method etc which can list EVA (B) of solid state, especially is not limited. From as exemplary method, you can list melt side feed method, solid side feed method and the dry blending method etc.

[0019]

This melt side feed method, it designates one side of resin composition component as the molten state, to that other component with molten state with method which the melting and mixing is done, for example blend (A) or EVA (B) with melt temperature 190~250 deg C extent after the heating and melting, from side supply port of said twin screw extruder it supplies resin of other which heating and melting is done with melt temperature 190~250 deg C extent with twin screw extruder, in order to become uniform composition, it lists method which is kneaded.

said method when blend (A) with difference of melt viscosity of EVA (B) is large, is especially useful method.

[0020]

In addition, solid side feed method component of one where melting point is high among resin composition component is

ておき、それに融点の低い方の成分を固形状態で加えた後に溶融混合する方法で、例えば混合物(A)を二軸押出機により溶融温度 180~280 deg C 程度で加熱溶融させた後、該二軸押出機のサイド供給口から EVA(B)を定量フィーダーにより供給し、該押出機内で均一な組成物となるように混練する方法が挙げられる。

又、ドライブレンド法とは、混合物(A)の固形物と EVA(B)の固形物とを二軸押出機に一括に供給し、混練する方法である。

【0021】

かくして、本発明の樹脂組成物が得られる訳であるが、本発明においては、本発明の効果を阻害しない範囲において、EVOH 及び EVA 以外に、通常成形物用の熱可塑性樹脂に慣用的に用いられる各種添加剤を配合してもよい。

【0022】

かかる添加剤の例としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、充填剤等が挙げられ、これらを本発明の作用効果を阻害しない範囲で配合することができる。

具体的に酸化防止剤としては、2,5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール、2,2'メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)等が挙げられる。))

【0023】

紫外線吸収剤としては、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン等が、可塑剤としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル等が、帯電防止剤としては、ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、硫酸化オレイン酸、ポリエチレンオキシド、カーボワックス等が、滑剤としては、エチレンビスステアリアルアミド、ブチルステアレート、ステアリン酸カルシウム、ステ

designated as molten state, after adding component of one where melting point is low to that with solid state with melt temperature 180~280 deg C extent after heating and melting, EVA (B) is supplied from side supply port of said twin screw extruder with metering feeder with method which melting and mixing is done, for example blend (A) with twin screw extruder, In order to become uniform composition inside said extruder, you can list method which is kneaded.

It is a method which also, dry blending method, supplies solid of blend (A) and solid of EVA (B) to bundle in twin screw extruder, kneads.

【0021】

This way, it is a meaning where resin composition of this invention is acquired, but regarding to this invention, in range which does not obstruct the effect of this invention, other than EVOH and EVA, it is possible to combine various additives which usually is usually used for the thermoplastic resin for molded article.

【0022】

As example of this additive, you can list antioxidant, ultraviolet absorber, plasticizer, antistatic agent, lubricant, colorant, filler, etc these you can combine in range which does not obstruct acting effect of this invention.

Concrete as antioxidant, 2 and 5 -di-*t*-butyl hydroquinone, 2,6-di-*t*-butyl-*p*-cresol, 4,4'-thio bis- (6 -*t*-butyl phenol, 2, 2' methylene-bis (4 -methyl-6-*t*-butyl you can list phenol and tetrakis- [methylene-3- (3' and 5' -di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionate] methane, octadecyl-3- (3', 5 -di-*t*-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionate, 4,4'-thio bis- (6 -*t*-butyl phenol) etc.))

【0023】

As ultraviolet absorber, glass fiber, mica, wollastonite etc you can list carbon black, phthalocyanine, quinacridone, indoline, azo dye, titanium dioxide, ferric oxide etc, respectively furthermore as filler, ethyl -2- cyano-3, 3-biphenyl acrylate, 2- (2' -hydroxy-5'-methylphenyl) - 5 -chloro benzotriazole, 2- (2' hydroxy-3'-*t*-butyl-5'-methylphenyl) - 5 -chloro benzotriazole, 2- hydroxy-4- methoxybenzophenone, 2,2'-dihydroxy-4- methoxybenzophenone, 2- hydroxy-4-octoxy benzophenone etc, as plasticizer, dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dioctyl phthalate, wax, liquid paraffin, phosphate ester etc, as antistatic agent, pentaerythritol mono stearate, sorbitan mono palmitate, sulfuric acid conversion oleic acid, polyethylene oxide and the Carbowax etc, as lubricant, ethylene bis stearyl amide, butyl stearate,

アリン酸亜鉛等が、着色剤としては、カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、酸化チタン、ベンガラ等が、更に充填剤としては、グラスファイバー、マイカ、バラストナイト等がそれぞれ挙げられる。

【0024】

また、EVOH や EVOH 以外の他の熱可塑性樹脂を適当量配合することもでき、かかる他の熱可塑性樹脂としては、超低密度ポリエチレン、(直鎖状)低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、又はこれらを不飽和カルボン酸又はその誘導体でグラフト変性した変性ポリオレフィン、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリアセタール、ポリカーボネート、溶融成形可能なポリビニルアルコール系樹脂などが挙げられる。

【0025】

上記の各種添加剤の添加方法や添加時期は本発明の効果を妨げない限り特に限定されず、任意の時期に添加することができる。

かくして、得られた本発明の樹脂組成物は、ペレット、フィルム、シート等の樹脂成形物にされ、更に二次加工に供されて最終製品となる。

【0026】

かかる二次加工の方法としては、溶融成形方法等の公知の成形方法が採用され、かかる溶融成形方法について、以下具体的に説明するが、この方法に限定されるものではない。

溶融成形方法としては、押出成形(T-ダイ押出、インフレーション押出、ブロー成形、溶融紡糸、異型押出等)が主として採用される。

溶融成形温度は 190~250 deg C の範囲から選ぶことが多い。

インジェクションブロー成形法などを含み、寸法精度の良好な成形品を得ることができる。

又、溶融成形においては前記の各種添加剤の他、安定剤、界面活性剤、架橋性物質(エポキシ化合物、多価金属塩、無機又は有機の多塩基酸又はその塩など)、補強材としての繊維(ガラス繊維、炭素繊維など)、ハイドロタルサイト等を適当量配合することができる。

【0027】

calcium stearate、 zinc stearate etc, as colorant.

【0024】

In addition, suitable amount it is possible also, to combine other thermoplastic resin other than EVOH and EVOH, ultralow density polyethylene, (straight chain) low density polyethylene, high density polyethylene, polypropylene or other polyolefin, or these it can list modified polyolefin, ethylene-ethyl acrylate copolymer, polyamide, polyester, polystyrene, polyacrylonitrile, polyurethane, polyacetal, polycarbonate, melt moldable polyvinyl alcohol type resin etc which grafted is done with unsaturated carboxylic acid or its derivative as this other thermoplastic resin.

【0025】

If addition method and addition time of above-mentioned various additives do not obstruct effect of this invention, especially it cannot be limited, can add to time of option.

This way, resin composition of this invention which is acquired makes pellet, film, sheet or other resin molding, furthermore is offered by secondary processing and becomes final product.

【0026】

As method of this secondary processing, molding method of melt molding methodological or other public knowledge is adopted, below explains concretely concerning this melt molding method, but it is not something which is limited in this method.

As melt molding method, extrusion molding (T-die extrusion, inflation extrusion, blow molding, melt spinning, different type extrusion etc) it is adopted mainly.

It chooses melt molding temperature from range of 190 - 250 deg C, is many.

Including injection blow molding method etc, it can acquire satisfactory molded article of the dimensional accuracy.

fiber other than aforementioned various additives, stabilizer, detergent, cross-linking substance (epoxy compound, polyvalent metal salt and polybasic acid or its salt etc of inorganic or organic), as the reinforcement regarding also, melt molding (glass fiber, carbon fiber etc), hydrotalcite (DANA 16b.6.2.1) etc can be combined the suitable amount.

【0027】

本発明の樹脂組成物は、該樹脂組成物のみを単層とする樹脂成形物の製造以外に、本発明の樹脂組成物のフィルム、シート等の成形物を少なくとも一層とする積層体として実用に供せられることが多い。

該積層体の製造に当たっては、本発明の樹脂組成物より得られたフィルム、シート等の樹脂成形物の層の片面又は両面に他の基材をラミネートするのであるが、ラミネート方法としては、例えば、該成形物(フィルム、シート等)に熱可塑性樹脂を溶融押出する方法、逆に熱可塑性樹脂等の基材に該樹脂組成物あるいは成形物(ペレット等)を溶融押出する方法、該樹脂組成物あるいは成形物と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、更には該樹脂成形物と他の基材のフィルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物等の公知の接着剤を用いてラミネートする方法等が挙げられる。

【0028】

共押出の場合の相手側樹脂としては直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、EVA、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン(炭素数 4~20 の α -オレフィン)共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したもの等の広義のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、共重合ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等が挙げられる。

EVOH も共押出可能である。

【0029】

更に、本発明で得られたフィルム、シート等の樹脂成形物に他の基材を押出コートしたり、他の基材のフィルム、シートなどを接着剤を用いてラミネートする場合、前記の熱可塑性樹脂以外に任意の基材(紙、金属箔、一軸又は二軸延伸プラスチックフィルム又はシート、織布、不織布、金属綿条、木質面など)が使用可能である。

積層体の層構成は、本発明の樹脂組成物の層を I(I₁, I₂, ...)、他の基材、例えば熱可塑性樹脂

resin composition of this invention other than producing resin molding which designates only said resin composition as monolayer, is offered to utility as laminate which designates film, sheet or other molded article of resin composition of this invention as at least one layer, is many.

At time of production of said laminate, from resin composition of the this invention other substrate is laminated in one surface or both surfaces of layer of film, sheet or other resin molding which is acquired, but as lamination method, in for example said molded article (film, sheet etc) method melt extrusion of doing thermoplastic resin. Conversely in thermoplastic resin or other material method melt extrusion of doing said resin composition or molded article (pellet etc). Method said resin composition or molded article and other thermoplastic resin coextrusion of doing. Furthermore you can list said resin molding and method etc which laminates film, sheet of other substrate making use of adhesive of organotitanium compound, isocyanate compound, polyester compound or other public knowledge.

【0028】

linear low density polyethylene, low density polyethylene, medium density polyethylene, high density polyethylene, EVA, ionomer, ethylene-propylene copolymer, ethylene-acrylic acid ester copolymer, polypropylene, propylene- α -olefin alone or of (α -olefin of carbon number 4~20) copolymer, polybutene, poly pentene or other olefin copolymer, or the alone of these olefin or unsaturated carboxylic acid or polyolefin resin, polystyrene resin, polyester, polyamide, copolymerized polyamide, polyvinyl chloride, poly vinylidene chloride, acrylic resin, vinyl ester resin, polyester elastomer, polyurethane elastomer, chlorinated polyethylene, chlorinated polypropylene etc of thing or other broad definition which grafted is done can list copolymer with ester as the counterpart side resin in case of coextrusion.

Also EVOH is coextrusion possible.

【0029】

Furthermore, in film, sheet or other resin molding which is acquired with this invention when the extrusion coating it does other substrate, film, sheet etc of other substrate it laminates making use of adhesive, substrate (paper, metal foil, single screw or twin screw stretching plastic film or sheet, woven fabric, non-woven fabrics, metal cotton provision, woody substance aspect etc) of option is usable other than aforementioned thermoplastic resin.

If layer configuration of laminate, when layer of resin composition of this invention the I (I₁, I₂, * * *), II (II₁, II₂, * *

層を II(II₁, II₂, ...)とすると、フィルム、シート、ボトル状であれば、I/II の二層構造のみならず、II/I/II、I/II/I、I₁/I₂/II、I/II₁/II₂、II₂/II₁/I/II₁/II₂ など任意の組合せが可能であり、フィラメント状では I、II がバイメタル型、芯[I]-鞘[II]型、芯[II]-鞘[I]型、あるいは偏心芯鞘型など任意の組合せが可能である。

【0030】

又、共押出の場合、I に II、II に I をブレンドしたり、I や II の少なくとも一方に両層面の密着性を向上させる樹脂を配合することもある。

積層体の形状としては任意のものであって良く、フィルム、シート、テープ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物などが例示される。

又、得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は熔融コート処理、製袋加工、深しぼり加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

又、前記成形物や積層体は必要に応じて延伸を施し、その物性を改善することも可能である。

【0031】

即ち、本発明の樹脂組成物を熔融成形して原反となるフィルムを製造する。

フィルムの厚みは特に限定はなく、数 μ ないし数 100 μ に設定することができる。

尚、本発明に言うフィルムとはシート、テープ、管、容器等の形態を含む広義のフィルムを意味する。

かかるフィルムは膜厚が均一であるので、極めて製品価値が高い。

又、かかる膜厚の安定性は成形加工を長期にわたって続けても保持される。

上記の如くして得られたフィルムは必要に応じ、吸湿或は乾燥等の調湿処理した後延伸に供せられる。

【0032】

延伸は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであつてもよく、出来るだけ高倍率の延伸を行った方が物性的に良好である。

一軸延伸の場合は2倍以上、特に4倍以上とすることが好ましい。

*) with doing other substrate, for example thermoplastic resin layer, is film, sheet, bottle, bilayer structure of I/II furthermore, combination of option such as II/I/II, I/II/I, I₁/I₂/II, I/II₁/II₂, II₂/II₁/I/II₁/II₂ being possible, with filament I, II bimetallic, core [I] -sheath [II] type, the core [II] -sheath combination of option such as [I] type or eccentric core-sheath type is possible.

【0030】

In case of also, coextrusion, I it blends to II, II in I, adhesion of both layers aspect there are also times when resin which improves is combined in at least one of I and II.

It is good being something of option as shape of laminate, the film, sheet, tape, bottle, pipe, filament, modified cross-section extruded product etc is illustrated.

also, laminate which is acquired thermal processing, cooling, rolling, printing, dry laminate treatment, does solution or melting coating, bag manufacturing processing, deep drawing, box processing, tube processing and split processing etc according to need, it is possible.

Also it is possible also, aforementioned molded article and laminate to administer according to need drawing, to improve property.

【0031】

Namely, melt molding doing resin composition of this invention, it produces film which becomes starting sheet.

As for thickness of film as for especially limitation it is not, can set to several μ or several 100 μ .

Furthermore film which is said to this invention sheet, tape, tube, the film of broad definition which includes container or other morphological form is meant.

Because this film film thickness is uniform, quite product value is high.

also, stability of film thickness which catches it is kept molding and fabrication covering long period continuing.

As though it is a description above, doing, film which it acquires absorbed moisture or drying or other moisture adjustment is offered to postdraw which was treated according to need.

【0032】

drawing, with whichever of uniaxial drawing, biaxial drawing is good, as much as possible method which did drawing of high multiples satisfactory in propertywise.

In case of uniaxial drawing 2 times or more, especially 4 -fold or more it does, it is desirable.

二軸延伸の場合は面積倍率で2倍以上、特に4倍以上、更には6倍以上とすることが好ましい。

延伸方法としてはロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法などの他、深絞成形、真空成形、圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。

二軸延伸の場合は同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれの方式も採用できる。

[0033]

延伸温度は140~160 deg C程度の範囲から選ばれる。

かくして延伸が終了した後、次いで熱固定を行う。

熱固定は、周知の手段で実施可能であり、上記延伸フィルムを緊張状態に保ちながら50~160 deg C、好ましくは80~160 deg Cで2~600秒間程度熱処理を行う。

[0034]

又、得られる延伸フィルムは必要に応じ、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深しぼり加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

上記の如く得られたフィルム、シートあるいは容器等は食品、医薬品、工業薬品、農薬等各種の包装材として有用である。

[0035]

本発明においては、特に本発明の樹脂組成物を中間層とし、該中間層の両側に接着剤層を設け、更に該接着剤層の外側に表面層を設けた多層積層体に好適に用いられる。

該多層積層体は、少なくとも表面層/接着剤層/中間層/接着剤層/表面層の5層積層体からなるもので、該表面層は、上記の如き直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、EVA、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン(炭素数4~20の α -オレフィン)共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体等の広義のポリ

In case of biaxial drawing 2 times or more, especially 4-fold or more, furthermore it makes 6 times or more with area ratio, it is desirable.

roll drawing method, tenter method, tubular drawing method, drawing blowing method or other things, you can adopt also those where draw ratio while絞forming and vacuum molding, pressure forming or other is high deeply as drawing method.

In case of biaxial drawing you can adopt each system of simultaneous biaxial drawing system and sequential biaxial stretching method system.

[0033]

drawing temperature is chosen from range of 140 - 160 deg C extent.

After drawing ends this way, heat-set is done next.

heat-set, while with widely known means with practical, maintaining above-mentioned drawn film at tensioned state, does 2 - 600 second extent thermal processing with 50 - 160 deg C, preferably 80~160 deg C.

[0034]

also, drawn film which is acquired cooling, rolling, printing, dry laminate treatment, does solution or melting coating, bag manufacturing processing, deep drawing, box processing, tube processing and split processing etc according to need, it is possible.

As though it is a description above, it is useful as for film, sheet or container etc which is acquired as various packaging material such as foodstuff, drug, industrial chemical, pesticide.

[0035]

Regarding to this invention, it designates resin composition of especially this invention as intermediate layer, provides adhesive layer in both sides of said intermediate layer, furthermore it is used for ideal for multilayer laminate which provides the surface layer in outside of said adhesive layer.

As for said multilayer laminate, at least being something which consists of 5 layers laminate of surface layer/adhesive layer/intermediate layer/adhesive layer/surface layer, as for said surface layer, as description above linear low density polyethylene, low density polyethylene, medium density polyethylene, high density polyethylene, EVA, ionomer, ethylene-propylene copolymer, ethylene-acrylic acid ester copolymer, polypropylene, propylene- α -olefin it is chosen from alone of (α -olefin of carbon number 4~20-olefin) copolymer, polybutene, poly pentene or other olefin or

オレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂から選ばれるが、中でも直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン系樹脂が好適である。

【0036】

更に、接着剤層に用いられる接着性樹脂としては、不飽和カルボン酸又はその無水物で変性されたポリオレフィン系樹脂が好ましく、上記の表面層で述べたのと同じ樹脂を不飽和カルボン酸又はその無水物で共重合又はグラフト変性することにより得ることができる。

勿論、変性には、未変性のポリオレフィン系樹脂と不飽和カルボン酸又はその無水物のブレンドも含まれる。

不飽和カルボン酸又はその無水物としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられ、中でも、無水マレイン酸が好適に用いられる。

【0037】

このときの、ポリオレフィン系樹脂に含有される不飽和カルボン酸又はその無水物量は、0.01~3重量%が好ましく、更に好ましくは0.03~1重量%である。

諸変性物中の変性含有量が少ないと中間層及び表面層との接着力が低下し、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなり好ましくない。

又、かかる表面層/接着剤層/中間層/接着剤層/表面層の多層積層体の各層の厚みは、それぞれ 10~600 μm /2~50 μm /1~50 μm /2~50 μm /10~600 μm の範囲から選択され、好ましくは 30~200 μm /5~10 μm /5~30 μm /5~10 μm /30~200 μm である。

【0038】

また、本発明の多層積層体は、表面層/接着剤層/中間層/接着剤層/表面層の構成に限らず、該表面層の外側に更に接着剤層や表面層を設けて表面層/接着剤層/中間層/接着剤層/表面層/接着剤層/表面層、表面層/接着剤層/表面層/接着剤層/中間層/接着剤層/表面層/接着剤層/表面層等の6層以上の積層体とすることも可能である。

更に、ナイロン層を用いた、表面層/接着剤層/ナイロン層/中間層/接着剤層/表面層、表面層/接

polyolefin resin, polystyrene resin of the copolymer or other broad definition, but linear low density polyethylene, low density polyethylene, polypropylene, polystyrene resin is ideal even among them.

【0036】

Furthermore, that unsaturated carboxylic acid or polyolefin resin which modified is done was desirable with anhydride as adhesive resin which is used for adhesive layer, expressed with above-mentioned surface layer it can acquire same resin the unsaturated carboxylic acid or copolymerization or by grafted doing with anhydride.

Of course, unmodified polyolefin resin and unsaturated carboxylic acid or also blend of the anhydride is included in modified.

unsaturated carboxylic acid or as anhydride, you can list maleic acid, maleic anhydride, fumaric acid, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, itaconic acid, citraconic acid, hexahydrophthalic anhydride, etc, can use for ideal maleic anhydride even among them.

【0037】

unsaturated carboxylic acid which is contained, in polyolefin resin of this time or as for the amount of anhydrous matter, 0.01 - 3 wt% are desirable, furthermore it is a preferably 0.03~1 weight%.

When modified content in modified substance is little, adhesion strength of intermediate layer and the surface layer decreases, when it is many conversely, crosslinking reaction happens, the moldability becomes bad and is not desirable.

also, thickness of each layer of multilayer laminate of surface layer/adhesive layer/intermediate layer/adhesive layer/surface layer which catches is selected respectively from range of 10 - 600; μm /2~50; μm /1~50; μm /2~50; μm /10~600; μm , it is a preferably 30~200; μm /5~10; μm /5~30; μm /5~10; μm /30~200; μm .

【0038】

In addition, multilayer laminate of this invention furthermore providing adhesive layer and surface layer in outside of said surface layer not just constitution of surface layer/adhesive layer/intermediate layer/adhesive layer/surface layer, making laminate above surface layer/adhesive layer/intermediate layer/adhesive layer/surface layer/adhesive layer/surface layer, surface layer/adhesive layer/surface layer/adhesive layer/intermediate layer/adhesive layer/surface layer/adhesive layer/surface layer or other 6 layers is possible.

Furthermore, also being possible to use nylon layer, to make surface layer/adhesive layer/nylon layer/intermediate

着剤層/ナイロン層/中間層/ナイロン層/接着剤層/表面層、表面層/接着剤層/ナイロン層/接着剤層/中間層/接着剤層/表面層等の積層体とすることも可能であり、このときに、用いられるナイロン層の樹脂としては、ナイロン 6、ナイロン 6-66、ナイロン 12、アモルファスナイロン、又はこれらのブレンド物が挙げられる。

また、本発明の樹脂組成物を用いた上記の如き中間層は、2層以上とすることもでき、また、他の EVOH 層や EVA 層等と2層以上積層して中間層とすることも可能である。

更に、本発明の樹脂組成物を用いた成形物においては、該成形物の粉碎品(回収品を再使用する時など)やペレットを用いて再び溶融成形に供することも可能で、該ペレット等を再溶融成形するときも本発明の効果は損なわれることなく、優れた外観特性や二次加工性を示す。

【0039】

かくして、本発明の樹脂組成物や該樹脂組成物を用いた多層積層体は、その特性、即ち外観特性、ガスバリアー性、二次加工性等に優れるため、食品や医薬品、農薬品、工業薬品包装用のカップ、ボトル、チューブ、延伸フィルム等の用途に非常に有用である。

【0040】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

尚、例中、「部」、「%」とあるのは、特に断りにない限り重量基準を意味する。

実施例 1

EVOH(A₀)[エチレン含有量 35 モル%、ケン化度 99.8 モル%、メルトインデックス 3g/10 分(210 deg C、荷重 2160g)]70 部、EVOH(A₁)[エチレン含有量 45 モル%、ケン化度 99.8 モル%、メルトインデックス 3g/10 分(210 deg C、荷重 2160g)]25 部、EVA(B)[エチレン含有量 89 モル%、メルトインデックス 6g/10 分(190 deg C、荷重 2160g)]5 部を二軸押出機に供給し、230 deg C に加熱溶融させ、均一になるように混練りし、押出して本発明の樹脂組成物のペレットを製造した。

【0041】

layer/adhesive layer/surface layer、 surface layer/adhesive layer/nylon layer/intermediate layer/nylon layer/adhesive layer/surface layer、 surface layer/adhesive layer/nylon layer/adhesive layer/intermediate layer/adhesive layer/surface layer or other laminate this time, nylon 6、 nylon 6-66、 nylon 12、 amorphous nylon、 or you can list these blend as resin of the nylon layer which is used.

In addition, also it is possible as description above which uses resin composition of this invention intermediate layer to be able also make 2 layers or more, in addition, other EVOH layer and EVA layer etc and 2 layers or more laminating, intermediate layer to make.

Furthermore, regarding molded article which uses resin composition of this invention, again to offer to melt molding, making use of ground product of said molded article (When reusing recovered product etc) and pellet also being possible when said pellet etc remelting forming, effect of this invention shows external appearance and secondary processing behavior etc which are superior without being impaired.

【0039】

This way, resin composition of this invention and multilayer laminate which uses said resin composition, because it is superior in characteristic, namely external appearance, gas barrier property, secondary processing behavior etc, are very useful in cup, bottle, tube, drawn film or other application of foodstuff and drug, pesticide, industrial chemical packing.

【0040】

【Working Example(s)】

Below, listing Working Example, you explain this invention concretely.

Furthermore if in example, "part", "%" with as for certain, there is not especially notice, weight basis is meant.

Working Example 1

EVOH (A₀) [ethylene content 35 mole %, degree of saponification 99.8 mole %, melt index 3 g/10 min (210 deg C、 load 2160g)] 70 part, EVOH (A₁) [ethylene content 45 mole %, degree of saponification 99.8 mole %, melt index 3 g/10 min (210 deg C、 load 2160g)] 25 part, EVA (B) [ethylene content 89 mole %, melt index 6 g/10 min (190 deg C、 load 2160g)] it supplied 5 part to twin screw extruder, heating and melting did in 230 deg C, in order to become uniform, it mixed, did to push out pellet of resin composition of this invention produced.

【0041】

次に該ペレットを T ダイを備えた単軸押出機に供給し、厚さ 30 μ m 及び 20 μ m のフィルムに成形した。

単軸押出機による製膜条件は下記の通りとした。

Next it supplied said pellet to single screw extruder which has T-die, formed in film of thickness 30 μ m and 20 μ m.

film manufacture condition made below-mentioned sort with single screw extruder .

スクリー内径		40mm			
screw internal diameter		40 mm			
L/D		28			
L/D		28			
Tダイ		コートハンガータイプ			
T-die		coathanger type			
ダイ巾		45mm			
die width		45 mm			
押出温度		C1-190°C C2-210°C C3-220°C	H -220°C D1-220°C D2-220°C		
extrusion temperature		C1 - 190 □ C2 - 210 □ C3 - 220 □	H - 220 □ D1 - 220 □ D2 - 220 □		
		C4-230°C			
		C4 - 230 □			

得られたフィルムを長手方向に 0.3m 間隔で A4 サイズに 5 カ所サンプリングし、該サンプリングフィルムについて、フィルム外観及び酸素透過度を以下の要領で測定した。

【0042】

(フィルム外観)厚さ 30 μ m のサンプリングフィルム 10cm × 10cm あたりの発生ゲル(0.1mm 以上)の数を目視により観察し、下記の通り評価した。

尚、ゲルの数は 5 サンプルについて行ったときの平均値とした。

○・・・5 個未満

△・・・5~10 個未満

×・・・10 個以上

【0043】

(酸素透過度)厚さ 20 μ m のサンプリングフィルムについて、20 deg C、65%RH の条件下で酸素

film which it acquires in machine direction with 0.3 m spacing 5 place sampling was done in A4 size, film external appearance and oxygen permeability were measured with mainpoint below concerning said sampling film.

【0042】

You observed quantity of occurrence gel (0.1 mm or greater) per sampling film 10 cm X 10 cm of (film external appearance) thickness 30 μ m with visual , below-mentioned sort appraised.

Furthermore quantity of gel when doing concerning 5 sample, made mean.

0 *** 5 under

**** 5 - 10 under

X * * * 10 or greater

【0043】

Concerning sampling film of (oxygen permeability) thickness 20 μ m, it measured oxygen permeability (cc * 20 μ m / m2

透過度(cc・20 μ /m²・day・atm)の測定を5サンプルについて行い、その平均値を求めた。

【0044】

また、上記の本発明の樹脂組成物ペレットを用いて、フィードブロック5層Tダイにより、ポリプロピレン層/接着剤層/本発明の樹脂組成物層/接着剤層/ポリプロピレン層及びポリスチレン層/接着剤層/本発明の樹脂組成物層/接着剤層/ポリスチレン層の層構成となるように製膜し、2種の積層体を作製した。

なお、各層の構成は、両外層のポリプロピレン層[メルトインデックスが0.5g/10分(190 deg C、荷重 2160g)のポリプロピレン]あるいはポリスチレン層[メルトインデックスが0.5g/10分(190 deg C、荷重 2160g)のポリスチレン]が80 μ m、接着剤層[メルトインデックスが2.6g/10分(230 deg C、荷重 2160g)の無水マレイン酸変性ポリプロピレン]が45 μ m、本発明の樹脂組成物層が45 μ mであった。

かかる積層体について、下記の如く延伸性を評価した。

【0045】

(延伸性)該外層ポリプロピレン積層体を150 deg Cで1分間予熱し、0.3m/secの延伸速度で、縦方向に2倍、横方向に2倍の逐次二軸延伸を行い、得られた延伸フィルムの中間層に発生する微細なクラックを目視により観察して、下記の基準により評価した。

また、160 deg Cで1分間予熱し、同様に逐次二軸延伸を行ったフィルムについても同様の延伸性評価を行った。

また、該外層ポリスチレン積層体を140 deg Cで1分間予熱し、同様の延伸性評価を行った。

○・・・微細なクラックは認められない

△・・・全面積の10%未満の部分に微細なクラックが認められる

×・・・全面積の10%以上の部分に微細なクラックが認められる

【0046】

実施例 2~10、比較例 1~6

表1に示す如きEVOH及びEVAの配合組成により、実施例1に準じて樹脂組成物ペレットを作製し、該ペレットを用いて実施例1と同様に、フィ

* day* atm) under condition of 20 deg C、65%RH, it sought mean concerning 5 sample.

【0044】

In addition, in order to become resin composition layer/adhesive layer/polypropylene layer of polypropylene layer/adhesive layer/this invention and layer configuration of resin composition layer/adhesive layer/polystyrene layer of polystyrene layer/adhesive layer/this invention making use of resin composition pellet of the above-mentioned this invention, depending upon feedblock 5 layers T-die, film manufacture it did, produced laminate of 2 kinds.

Furthermore, as for constitution of each layer, polypropylene layer of both outer layers [melt index polypropylene of 0.5 g/10 min (190 deg C、load 2160g)] or polystyrene layer [melt index polystyrene of 0.5 g/10 min (190 deg C、load 2160g)] 80 μ m、adhesive layer [melt index maleic anhydride-modified polypropylene of 2.6 g/10 min (230 deg C、load 2160g)] resin composition layer of 45 μ m、this invention were 45 μ m.

Concerning this laminate, as though it is a description below, stretching property was appraised.

【0045】

1 minute preheating it did (stretching property) said outer layer polypropylene laminate with 150 deg C, with drawing velocity of 0.3 m/sec, in machine direction 2-fold did sequential biaxial stretching method in 2-fold、horizontal direction, observing the microscopic crack which occurs in intermediate layer of drawn film which is acquired with visual, it appraised with below-mentioned standard.

In addition, 1 minute preheating it did with 160 deg C, it did similar stretching property appraisal concerning film which did sequential biaxial stretching method in same way.

In addition, said outer layer polystyrene laminate 1 minute preheating was done with 140 deg C, similar stretching property appraisal was done.

0 ***microscopic crack are recognized

In portion under 10% of ****entire surface area microscopic crack is recognized

In portion of 10% or more of X *** entire surface area microscopic crack is recognized

【0046】

Working Example 2~10、Comparative Example 1~6

It produced resin composition pellet with blend composition of EVOH and kind of EVA which are shown in Table 1, according to Working Example 1, in the same way as Working

ルム外観、酸素透過度及び延伸性の評価を行った。

実施例及び比較例における(1)及び(2)式の算出値を表 2 に、実施例及び比較例の評価結果を表 3 にそれぞれ示す。

Example 1, it appraised film external appearance, oxygen permeability and stretching property making use of said pellet.

calculated value of (1) and (2) type in Working Example and Comparative Example in Table 2, evaluation result of Working Example and Comparative Example is shown respectively in Table 3.

[0047]

[0047]

【表 1】

[Table 1]

EVOH(A0) EVOH(A1) EVOH(A2) EVA(B)							
EVOH (A0) EVOH (A1) EVOH (A2) EVA (B)							
	種類	部	種類	部	種類	種類	部
	types	Section	types	Section	types	types	Section
実 施 例 1 " 2 " 3 " 4 " 5 " 6 " 7 " 8 " 9 " 10	E -	70607070706585 707070	E -	2525202525231025 2025		V -	5 510 5 51 2 5 5 5 5
	1 E		2 E			1 V	
	- 1		- 2			- 1	
	E -		E -			V -	
	1 E		2 E			1 V	
	- 1		- 2			- 2	
	E -		E -			V -	
	1 E		4 E			1 V	
	- 1		- 2			- 1	
	E -		E -		--E-3 --	V -	
Working Example 1	1 E	70607070706585707070	2 E	25,252,025,252,310,252,025	-- -- -- --	- 3	551,055,125,555
ditto 2 ditto	- 1		E -		-E-6 --	1 V	
3 ditto 4	1 E		5 E			- 1	
ditto 5 ditto	- 1		- 7		--E-3 -----	V -	
6 ditto 7	E -		E -		-----E-6 -	1V -	
ditto 8 ditto	1E -		2E -			1V -	
9 ditto 10	1E -		2E -			1	
	1E -		2E -			V-2	
	1E -		4E -			V -	
	1E -		2E -			1V -	
	1E -		2E -			1V -	
	1E -		2E -			3V -	
	1E -		5E -			1V -	
	1		7			1	
比 較 例 1	E -	707070707070	E - 2 30 --	E - 2 25E - 2 25E - 9 25E - 2 25	----	--V-1 30V-1 5	5
" 2 " 3	1 E				----	V-1 5V-1 5V-1	
" 4 " 5	- 1				----	5	

" 6 Comparative Example 1 ditto 2 ditto 3 ditto 4 ditto 5 ditto 6	E - 3 E - 8 E - 1 E - 10 E - 1E - 1E - 3E - 8E - 1E - 10	7070707070	E - 2 30 - - E - 2 25E - 2 25E - 9 25E - 2 25			--V - 1 30V - 1 5V - 1 5V - 1 5V - 1 5
注) 表中 Note: in the table	の略 号は As for code	以下の Below	り。 り。			

【0048】

E-1;エチレン含有量 35 モル%、ケン化度 99.8 モル%、メルトインデックス 3g/10 分(210 deg C、荷重 2160g)の EVOH

E-2;エチレン含有量 45 モル%、ケン化度 99.8 モル%、メルトインデックス 3g/10 分(210 deg C、荷重 2160g)の EVOH

E-3;エチレン含有量 40 モル%、ケン化度 99.7 モル%、メルトインデックス 3g/10 分(210 deg C、荷重 2160g)の EVOH

E-4;エチレン含有量 45 モル%、ケン化度 96.0 モル%、メルトインデックス 3g/10 分(210 deg C、荷重 2160g)の EVOH

E-5;エチレン含有量 45 モル%、ケン化度 99.8 モル%、メルトインデックス 12g/10 分(210 deg C、荷重 2160g)の EVOH

E-6;エチレン含有量 40 モル%、ケン化度 99.8 モル%、メルトインデックス 45g/10 分(210 deg C、荷重 2160g)の EVOH

E-7;エチレン含有量 45 モル%、ケン化度 93.5 モル%、メルトインデックス 3g/10 分(210 deg C、荷重 2160g)の EVOH

E-8;エチレン含有量 30 モル%、ケン化度 99.8 モル%、メルトインデックス 3g/10 分(210 deg C、荷重 2160g)の EVOH

【0048】

EVOH of E-1; ethylene content 35 mole %, degree of saponification 99.8 mole %, melt index 3 g/10 min (210 deg C, load 2160g)

EVOH of E-2; ethylene content 45 mole %, degree of saponification 99.8 mole %, melt index 3 g/10 min (210 deg C, load 2160g)

EVOH of E-3; ethylene content 40 mole %, degree of saponification 99.7 mole %, melt index 3 g/10 min (210 deg C, load 2160g)

EVOH of E-4; ethylene content 45 mole %, degree of saponification 96.0 mole %, melt index 3 g/10 min (210 deg C, load 2160g)

EVOH of E-5; ethylene content 45 mole %, degree of saponification 99.8 mole %, melt index 12 g/10 min (210 deg C, load 2160g)

EVOH of E-6; ethylene content 40 mole %, degree of saponification 99.8 mole %, melt index 45 g/10 min (210 deg C, load 2160g)

EVOH of E-7; ethylene content 45 mole %, degree of saponification 93.5 mole %, melt index 3 g/10 min (210 deg C, load 2160g)

EVOH of E-8; ethylene content 30 mole %, degree of saponification 99.8 mole %, melt index 3 g/10 min (210 deg C, load 2160g)

E-9;エチレン含有量 45 モル%、ケン化度 87.0 モル%、メルトインデックス 3g/10 分(210 deg C、荷重 2160g)の EVOH

E-10;エチレン含有量 35 モル%、ケン化度 98.5 モル%、メルトインデックス 3g/10 分(210 deg C、荷重 2160g)の EVOH

V-1;エチレン含有量 89 モル%、メルトインデックス 6g/10 分(190 deg C、荷重 2160g)の EVAV-2;エチレン含有量 86 モル%、メルトインデックス 10g/10 分(190 deg C、荷重 2160g)の EVA

V-3;エチレン含有量 89 モル%、メルトインデックス 30g/10 分(190 deg C、荷重 2160g)の EVA

【0049】

【表 2】

$n \sum Et/(n-1) - Et_0 Sv_0 - \sum Sv/(n-1)$

実施例 12100

" 2 3 7.5 0.05 " 3 2 10 0

" 4 2 10 0

" 5 2 10 3.8

" 6 2 10 0

EVOH of E-9; ethylene content 45 mole %, degree of saponification 87.0 mole %, melt index 3 g/10 min (210 deg C、load 2160g)

EVOH of E-10; ethylene content 35 mole %, degree of saponification 98.5 mole %, melt index 3 g/10 min (210 deg C、load 2160g)

EVA of EVA V-2; ethylene content 86 mole %, melt index 10 g/10 min (190 deg C、load 2160g) of V-1; ethylene content 89 mole %, melt index 6 g/10 min (190 deg C、load 2160g)

EVA of V-3; ethylene content 89 mole %, melt index 30 g/10 min (190 deg C、load 2160g)

[0049]

[Table 2]

$n : si Et/ (n-1) - Et_0 Sv_0 - si Sv/ (n-1)$

Working Example 12100

ditto 2 3 7.5 0.05 ditto 3 2 10 0

ditto 4 2 10 0

ditto 5 2 103.8

ditto 6 2 10 0

" 7	2	10	0
ditto 7	2	10	0
" 8	2	10	0
ditto 8	2	10	0
" 9	3	7	0
ditto 9	3	7	0
" 10	2	10	6.3
ditto 10	2	10	6.3
比較例1 " 2 " 3 " 4 " 5 " 6	2 1 2 2 2 2	10 - 5 1 5 1 0 1 0	0 -- 0.1 0 12.8 - 1.3
Comparative Example 1 ditto 2 ditto 3 ditto 4 ditto 5 ditto 6	2 1 2 2 2 2	10 - 5 1 5 1 0 1 0	0 -- 0.1 0 12.8 - 1.3

【0050】

【表 3】

[0050]

[Table 3]

フィルム外観 酸素透過度						延伸性 *			
film external appearance oxygen permeability						stretching property*			
				(cc・20 μ m/m ² ・day・atm)				<GAI ID=0001>	<GAI ID=0002>
				(cc * 20 ;mu m/m2 * day* atm)					
実施例1 " 2 " 3 " 4 " 5 " 6 " 7 " 8 " 9 " 10		○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ △ ○		0.6 0.7 0.7 0.6 0.7 1.0 0.6 1.0 0.7 0.8				○ ○ ○ ○ ○ ○ △ ○ ○ △	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
Working Example 1 ditto 2 ditto 3 ditto 4 ditto 5 ditto 6 ditto 7 ditto 8 ditto 9 ditto 10		— * 0		0.60.70.70.60.71.00.61.00.70.8				**	
比較例1 " 2 " 3 " 4 " 5 " 6		○ × ○ × ○ ○		0.6 1.1 0.8 0.8 1.3 0.9				× △ △ × × △	△ × ○ ○ ○ × × × △ ○ ○ ×
Comparative Example 1 ditto 2 ditto 3 ditto 4 ditto 5 ditto 6		— 0 X ○ X ○ ○		0.61.10.80.81.30.9				X □ □ XX □	*X ○ ○ ○ XX X * X
*, , はそれぞれ以下の評価内容を示す。 ; 外層ポリプロピレン積層体を150℃で1分間予熱した積層体 ; 外層ポリプロピレン積層体を160℃で1分間予熱した積層体									
*<GAI ID=0001>,, shows appraisal content below each one. <GAI ID=0001>;outer layer polypropylene laminate 150 * with 1 minute preheating laminate ;outer layer polypropylene laminate which is done 160 * with 1 minute preheating laminate which is done									
; 外層		リ	スチレ	層 体 を	140℃		予	した	層 体
<GAI ID=0003>;outer layer	— jp9	— jp8	レ	Layer body	140 *		Estimate	It does	Layer body

【0051】

【発明の効果】

本発明の樹脂組成物は、特定の関係を有する2種以上の EVOH と EVA をブレンドしているため、透明性(ゲル化防止性)、ガスバリアー性等に優れ、更に二次加工性、特に広い温度範囲において延伸性に非常に優れた、安定した物性を有する成形物を製造することができ、更にかかる樹脂組成物を少なくとも1層とした多層積層体は非常に有用で、かかる樹脂組成物と同様、食品や医薬品、農薬品、工業薬品等の包装用材料として大変有用で、特に、カップ、ボトル、チューブ、フィルム等の延伸を伴う二次加工製品等に好適に用いることができる。

[0051]

[Effects of the Invention]

Produces molded article which possesses property where resin composition of the this invention, because EVOH and EVA of 2 kinds or more which possess specific relationship it blends, transparency (gelation prevention characteristic), was superior in the gas barrier property, etc was superior very in stretching property furthermore in secondary processing behavior, especially wide temperature range, stabilizes to be possible, Furthermore being very useful, being very much useful similarity to this resin composition, as foodstuff and drug, pesticide, industrial chemical or other packing material, especially, you can use for ideal multilayer laminate which designates resin composition which catches as 1 layer atleast in secondary processing product etc which accompanies cup, bottle, tube, film or other drawing.